

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026319

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C07C 11/04
B01D 53/04
B01J 20/08
B01J 20/10
C07B 63/00
C07C 7/12
C07C 9/06
C07C 9/08
C07C 9/10
C07C 11/06
C07C 11/08

(21)Application number : 10-191947

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1998

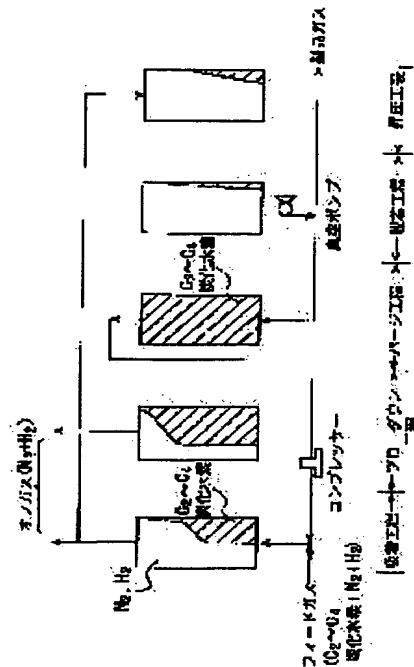
(72)Inventor : SHISHIKURA SUSUMU
IKUMI SHINNOSUKE

(54) RECOVERY OF LOWER HYDROCARBONS FROM OFF-GAS OF POLYOLEFIN MANUFACTURING EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for recovering lower hydrocarbons from an off-gas of a polyolefin manufacturing equipment which can efficiently recover a highly purified product by using an optimum adsorption agent.

SOLUTION: This method separates and recovers lower hydrocarbons from an off-gas of a polyolefin manufacturing equipment and is performed by a PSA method comprising an adsorption process introducing the off-gas of the polyolefin manufacturing equipment into an adsorption column and adsorbing lower hydrocarbons, a blow down process sucking the gas from the adsorption column after finishing the adsorption process, a purge process introducing a part of the gas product into the adsorption column after finishing the blow down process to purge impure gases in the adsorption column, a desorption process desorbing the lower hydrocarbons from the adsorption column after finishing the purge process to recover the lower hydrocarbons, and a pressure raising process introducing an outlet gas in the adsorption process into the adsorption column after finishing the desorption process and raising the column inside pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26319

(P 2 0 0 0 - 2 6 3 1 9 A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 11/04		C07C 11/04	4D012
B01D 53/04		B01D 53/04	B 4G066
B01J 20/08		B01J 20/08	A 4H006
20/10		20/10	A
C07B 63/00		C07B 63/00	F
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-191947

(22) 出願日 平成10年7月7日 (1998. 7. 7)

(71) 出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72) 発明者 穴倉 進

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(72) 発明者 井汲 真之佑

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内

(74) 代理人 100076587

弁理士 川北 武長

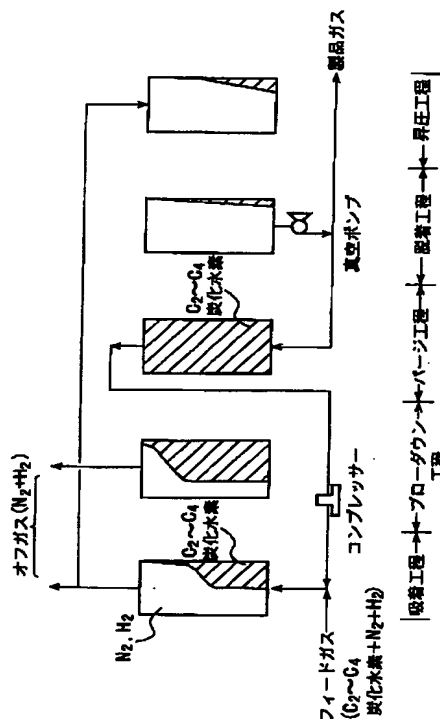
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法

(57) 【要約】

【課題】 最適吸着剤により高純度の製品を効率よく回収することができる、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素を回収する方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン製造装置のオフガスを、吸着塔に導入して低級炭化水素類を吸着させる吸着工程と、吸着工程終了後の吸着塔から、吸着後ガスを抜き出すブローダウン工程と、ブローダウン工程終了後の吸着塔内に製品ガスの一部を導入して吸着塔内の不純ガスをパージするパージ工程と、パージ工程終了後の吸着塔から低級炭化水素類を脱着させて回収する脱着工程と、脱着工程終了後の吸着塔に吸着工程の出口ガスを導入して塔内圧力を昇圧する昇圧工程とを有するP S A法によってポリオレフィン製造装置のオフガスから低級炭化水素類を分離、回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン製造装置オフガスから圧力スイング吸着（PSA）法によって低級炭化水素類を分離、回収する方法において、前記ポリオレフィン製造装置のオフガスを、吸着剤を充填した吸着塔に導入して該オフガスに含まれる低級炭化水素類を吸着させる吸着工程と、該吸着工程終了後の吸着塔から、前記吸着工程におけるオフガスの導入方向と同一方向に吸着後ガスを抜き出すブローダウン工程と、該ブローダウン工程終了後の吸着塔内に製品ガスの一部を、前記吸着工程におけるオフガス導入方向と同一方向に導入して吸着塔内の不純ガスをバージするバージ工程と、該バージ工程終了後の吸着塔に対し、前記吸着工程におけるオフガス導入方向と逆方向に吸引して前記吸着剤に吸着している低級炭化水素類を脱着させて回収する脱着工程と、該脱着工程終了後の吸着塔に対し、前記吸着工程の出口ガスを、前記吸着工程におけるオフガス導入方向と逆方向に導入して塔内圧力を吸着工程における吸着圧力まで昇圧させる昇圧工程とを有することを特徴とする、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【請求項2】 前記吸着工程を加圧下に行うことを特徴とする請求項1に記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【請求項3】 前記吸着工程を常圧で行うとともに、前記ブローダウン工程を省略することを特徴とする請求項1に記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【請求項4】 前記脱着工程を大気圧以下の減圧下に行うことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【請求項5】 前記バージ工程で導入する製品ガス流量を調節して回収製品ガスの純度を制御することを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【請求項6】 前記バージ工程の流出ガスを、吸着工程の原料ガス系に循環させることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【請求項7】 前記吸着塔の吸着剤としてシリカゲルまたは活性アルミナを用いることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法に係り、特に、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン製造装置から発生するオフガス中に含まれる、未反応成分としてのC2～C4のパラフィン系またはオレ

フィン系炭化水素を分離、回収する方法であって、圧力スイング吸着法（以下、PSA法またはPSAという）によってポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 低級炭化水素の回収を目的としたPSAとしては、例えば、吸着工程、減圧工程(1)、減圧工程(2)、昇圧工程の各工程からなるPSAの、前記減圧工程(2)において、圧力： $1\text{ kg/cm}^2 \cdot G \sim$ 大気圧で、製品ガスとしてのオレフィン類を回収する、接触分解装置から副生する軽質ガスからのオレフィン類の回収方法（特開平6-166639号公報）、および活性炭に銅化合物を担持させた特殊な吸着剤（化学吸着剤）を用いたPSAを利用した、オレフィン系炭化水素類の精製分離方法（特公平2-259808号公報）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術には、以下のような問題点があった。

【0004】 すなわち、前者（特開平6-166639号公報）では、PSAに製品ガスを高純度化する工程が組み込まれていないために、例えば約5.5vol%もの不純ガスを含むなど、得られる製品純度が低く、しかも製品純度をコントロールすることができないというシステム上の問題があった。また、製品ガスの回収工程を大気圧程度までの減圧に留めているので、塔内に残存する炭化水素量が多く、吸着塔の有効利用率が低くなり、吸着塔利用率が高い方法に比べて吸着塔を巨大化しなければならないという問題があった。

【0005】 一方、後者（特公平2-59808号公報）では、活性炭に化学処理を施した化学吸着剤を利用しているのでオレフィン系炭化水素類の選択的吸着が可能である反面、脱着が困難となり、製品ガスの回収に多大な動力を要するという技術的な問題があった。また、吸着剤を製造する際に特殊な化学処理を施す必要があるために吸着剤自体が高価になるという経済的な問題もあった。

【0006】 ところで図4は、活性炭に対する各種炭化水素の吸着量と吸着圧力との関係を示したものである（化学工業1966年11月）。図において、1-ブテン（ C_4H_8 ）のような吸着特性を示す成分は、吸着が容易な反面、脱着が困難となるために、活性炭をPSAの吸着剤に適用した場合、製品回収時（脱着工程時）に極端な減圧または吸着剤の加熱操作が必要になるなど、製品ガスの回収に多大な動力を要することにもなる。またゼオライトは、吸着したオレフィンがゼオライトの触媒作用によって反応し、吸着剤劣化原因物質を生成することが知られている。このように活性炭およびゼオライトは、共に低級炭化水素類を回収するPSAの吸着剤として最適なものではなかった。

【0007】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、目的成分の吸着および脱着が容易な最適吸着剤により高純度の製品を効率よく回収することができる、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本願で特許請求する発明は以下のとおりである。

【0009】(1) ポリオレフィン製造装置オフガスから圧力スイング吸着(PSA)法によって低級炭化水素類を分離、回収する方法において、前記ポリオレフィン製造装置のオフガスを、吸着剤を充填した吸着塔に導入して該オフガスに含まれる低級炭化水素類を吸着させる吸着工程と、該吸着工程終了後の吸着塔から、前記吸着工程におけるオフガスの導入方向と同一方向に吸着後ガスを抜き出すブローダウン工程と、該ブローダウン工程終了後の吸着塔内に製品ガスの一部を、前記吸着工程におけるオフガス導入方向と同一方向に導入して吸着塔内の不純ガスをバージするバージ工程と、該バージ工程終了後の吸着塔に対し、前記吸着工程におけるオフガス導入方向と逆方向に吸引して前記吸着剤に吸着している低級炭化水素類を脱着させて回収する脱着工程と、該脱着工程終了後の吸着塔に対し、前記吸着工程の出口ガスを、前記吸着工程におけるオフガス導入方向と逆方向に導入して塔内圧力を吸着工程における吸着圧力まで昇圧させる昇圧工程とを有することを特徴とする、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【0010】(2) 前記吸着工程を加圧下に行うことを特徴とする上記(1)に記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

(3) 前記吸着工程を常圧で行うとともに、前記ブローダウン工程を省略することを特徴とする上記(1)に記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

(4) 前記脱着工程を大気圧以下の減圧下に行うことを特徴とする上記(1)～(3)の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【0011】(5) 前記バージ工程で導入する製品ガス流量を調節して回収製品ガスの純度を制御することを特徴とする上記(1)～(4)の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

(6) 前記バージ工程の流出ガスを、吸着工程の原料ガス系にリサイクルさせることを特徴とする上記(1)～

(5)の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

(7) 前記吸着塔の吸着剤としてシリカゲルまたは活性アルミナを用いることを特徴とする上記(1)～(6)

の何れかに記載の、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法。

【0012】本発明のポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収する方法のブロックフロー図を図1に示す。図において、フィードガスとしてのポリオレフィン製造装置のオフガスが、PSA吸着塔1に導入され、目的成分である炭素数2～4のパラフィン系またはオレフィン系炭化水素(以下、単に低級炭化水素という)が吸着塔内の吸着剤に吸着し、不純成分である、例えば水素、窒素、メタン等がPSAオフガスとして排出される。このようにして低級炭化水素類を吸着した吸着塔1に、製品ガスホルダ2に貯留された製品ガス(低級炭化水素)の一部が導入されて不純成分をバージすることによって吸着塔内の低級炭化水素の濃度が高められる。このとき吸着塔から流出するバージオフガスには目的成分である低級炭化水素類が多量に含まれるので、バージオフガスはリサイクルガスとしてリサイクルガスホルダ3に回収され、リサイクルガスコンプレッサ5によりフィードガスに合流して再利用される。高濃度となった吸着塔1内の低級炭化水素類は、真空ポンプ4によって大気圧以下の減圧下に吸引、脱着され、製品ガスとして製品ガスホルダ2に貯留される。

【0013】また図2は、本発明におけるPSAの各工程および各工程における炭化水素吸着帯を示す模式図である。図において、このPSAは、フィードガスとしての、低級炭化水素と不純成分(H_2 、 N_2 、 CH_4 等)との混合ガス(ポリオレフィン製造装置オフガス)を常圧またはそれ以上の圧力で吸着塔に導入し、目的成分である前記低級炭化水素を吸着させる吸着工程と、該吸着工程後の吸着塔の出口端を開放し、塔内が常圧になるまで前記不純ガスをオフガスとして放出するブローダウン工程と、該ブローダウン工程後の吸着塔に製品ガス(高純度の低級炭化水素)の一部を常圧で、前記吸着工程における原料ガスの導入方向と同一方向(順方向)に導入し、塔内に残存する不純成分をバージして塔外に排出させるバージ工程と、該バージ工程後の吸着塔の、原料ガス導入側を開放し、大気圧以下で、前記吸着工程におけるフィードガスの導入方向とは逆方向(以下、逆方向という)に吸引し、吸着剤に吸着している低級炭化水素を脱着させて回収する脱着工程と、脱着工程後の吸着塔の出口端を開放し、該出口端から前記吸着工程で流出したPSAオフガス(H_2 、 N_2 等)を導入して塔内圧力を吸着圧力まで昇圧させる昇圧工程とを有している。

【0014】本発明において、吸着工程後、脱着工程開始前の吸着塔内に製品ガスの一部を導入して塔内をバージするバージ工程を有することにより、塔内に残存する不純ガスが排除されるので、回収製品ガスの高濃度化が達成される。製品ガスの純度は、バージガスの流入量を変更することによって任意にコントロールすることができ、高純度の製品ガスを回収することもできる。

【0015】本発明において、吸着工程を加圧下、例えば約3 atmの雰囲気で行うことが好ましい。また吸着ガスの脱着（脱着工程）は、大気圧以下の減圧下、例えば0.25 atmで行うことが好ましい。これによって吸着効率が向上するうえ、塔内に残存する低級炭化水素類量が少なくなり、吸着塔の利用率が高くなる。従って、例えば同一吸着剤を使用した、真空脱着を行わない場合に比べて吸着塔の小型化が可能となる。

【0016】本発明において、パージ工程で吸着塔から流出するパージガスには目的成分である低級炭化水素類が多量に含まれているので、このパージガスを吸着工程における原料ガス系へリサイクルすることが好ましい。なお、吸着工程を常圧で行う場合は、吸着工程後のブローダウン工程を省略することができる。

【0017】本発明において、吸着剤としてはシリカゲルまたは活性アルミナが好適に使用される。これらは、製造過程において特別な処理を必要とする化学吸着剤に比べて安価である。図3は、シリカゲルに対する各種炭化水素の吸着量と吸着圧力との関係を示すものである。図3において、シリカゲルには、活性炭に対する1-ブテンの吸着（図4参照）に見られるような吸着量の激増現象がなく、吸着後の脱着が容易で、極端な減圧操作や吸着剤の加熱を必要とすることはない。なお、活性アル

ミナについても上記シリカゲルと同様の特性が確認されている。

【0018】本発明において、回収された低級炭化水素類は、例えばルーマス法によるエチレン製造プロセスにおけるガソリン分留塔後段または乾燥塔後段に返送され、オレフィン類がリサイクル利用される。

【0019】

【発明の実施の形態】次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。図2に示したPSA法に従って、吸着剤としてシリカゲルを用い、吸着塔内圧力を3.1～0.24 atmで変動させ、フィードガス流量を180.3 Nm³/hr、パージガスとしての製品ガスの導入量を78.6 Nm³/hrとし、エチレン、プロピレンを主成分とし微量のプロパンおよび1-ブテンを含む4成分からなる低級炭化水素類：41.2 vol%、窒素：58.8 vol%を含有する模擬ガスを原料ガスとして用い、該原料ガスから前記低級炭化水素類を回収したところ、低級炭化水素類：99.9 vol%、窒素：0.1 vol%の組成の製品ガスが、66.7 Nm³/hrで回収できた。このとき低級炭化水素類の回収率を次式によって求めたところ、89.7%であった。

【0020】

【数1】

低級炭化水素類の回収率(%) =

$$\frac{\text{製品ガス中の低級炭化水素類の流量 (Nm}^3/\text{hr)}}{\text{フィードガス中の低級炭化水素類の流量 (Nm}^3/\text{hr)}} \times 100$$

また、各低級炭化水素の個別の回収率は、エチレン、プロパン、プロピレン、1-ブテンの順に高くなり、吸着力の強さの順に従って高回収率となる結果が得られた。なお、本実施例において、フィードガスおよびパージガスについて、特に温度制御を行うことなく、常温として用いた。

【0021】本実施例によれば、エチレン、プロピレンといった低級オレフィンの主成分とする炭化水素と窒素との混合ガスから、高濃度の低級オレフィンを効率よく分離・回収することができた。なお、フィードガス中に、例えば水素、メタン等の他の不純成分が混入している場合であっても、水素は窒素よりも吸着剤への吸着力が弱く、またメタンは窒素とほぼ同等の吸着力を示すので、いずれも窒素と同様に効率よく分離し、低級炭化水素を効率よく回収することができる。

【0022】

【発明の効果】本願の請求項1～4記載の発明によれば、ポリオレフィン製造装置オフガスから低級炭化水素類を回収するに際し、吸着工程、ブローダウン工程、パージ工程、脱着工程および昇圧工程からなる圧カスイング吸着（PSA）法を採用したことにより、前記ポリオレフィン製造装置オフガスから高濃度の低級炭化水素類

を効率よく分離、回収することができる。

【0023】本願の請求項5記載の発明によれば、パージ工程で導入する製品ガス流量を調節して回収製品ガスの純度を制御することにより、上記発明の効果に加え、任意の高純度の低級炭化水素を回収することができる。

【0024】本願の請求項6記載の発明によれば、パージ工程の流出ガスを、吸着工程の原料ガス系に循環させることにより、上記発明の効果に加え、目的成分である低級炭化水素類を系外に排出することがなく、低級炭化水素の回収率が向上する。

【0025】本願の請求項7記載の発明によれば、吸着剤としてシリカゲルまたは活性アルミナを用いることにより、上記発明の効果に加え、吸着量の激増に起因する脱着不良をなくし、低級炭化水素類の吸着、脱着を効率よく行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるPSA法のブロックフローを示す図。

【図2】本発明におけるPSAの各工程と炭化水素吸着帯を示す模式図。

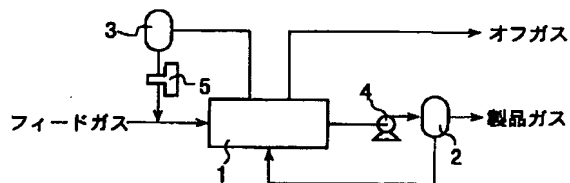
【図3】シリカゲルにおける炭化水素の吸着量と吸着圧力との関係を示す図。

【図4】活性炭における炭化水素の吸着量と吸着圧力との関係を示す図。

【符号の説明】

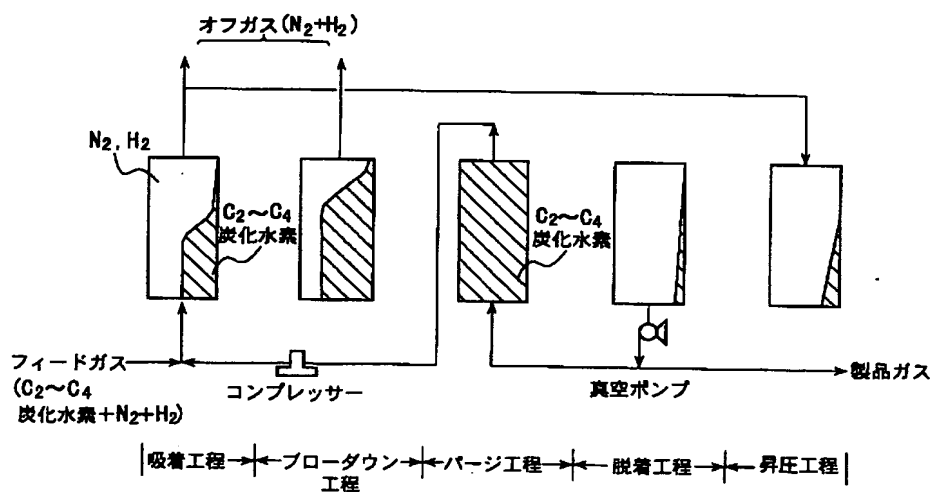
1…PSA吸着塔、2…製品ガスホルダ、3…リサイクル製品ガスホルダ、4…真空ポンプ、5…リサイクルガスコンプレッサ。

【図1】

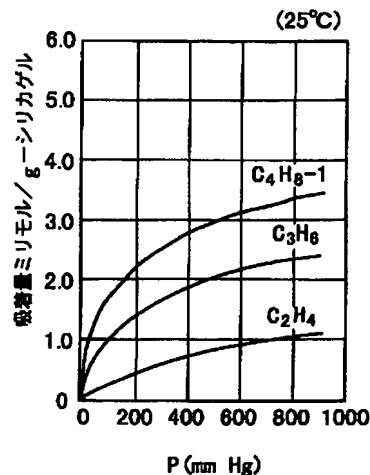


- 1: PSA 吸着塔
2: 製品ガスホルダ
3: リサイクルガスホルダ
4: 真空ポンプ
5: コンプレッサ

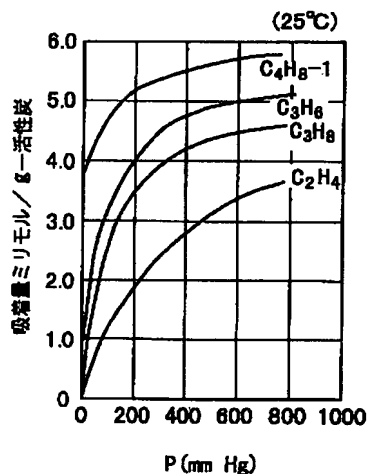
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 7 C 7/12
9/06
9/08
9/10
11/06
11/08

C 0 7 C 7/12
9/06
9/08
9/10
11/06
11/08

F ターム (参考) 4D012 CA20 CB12 CD07 CJ02
4G066 AA20B AA22B CA51 DA05
GA14
4H006 AA02 AD17 BC11 BD33 BD82